

Пучка О. В. канд. техн. наук, проф.,
Сергеев С. В., аспирант
Вайсера С. С., аспирант
Калашников Н. В., соискатель

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

oleg8a@mail.ru

Экономическая эффективность и целесообразность использования теплоизоляционных материалов оцениваются по их физико-химическим свойствам, экологическая безопасность, долговечности, себестоимость производства и монтажа.

По комплексу перечисленных показателей пеностекло является наиболее перспективным теплоизоляционным материалом. Использование пеностекла – это экономия в затратах на теплоизоляцию, снижение затрат на монтажные работы, увеличение полезного объема помещения, снижение нагрузок на фундамент и несущие конструкции, повышение безопасности жилья, а, значит, и спроса на него. Однако для снижения его себестоимости необходимо использовать более дешевые сырьевые компоненты, в том числе и техногенное сырье. Это реальный путь для широкого использования пеностекла в строительстве и архитектуре.

Ключевые слова: пеностекло, теплоизоляция, коэффициент теплопроводности, пористость, прочность, водопоглощение, вспенивание, отжиг, шлак.

Производство качественных теплоизоляционных материалов является одной из важнейших задач промышленности строительных материалов. Из всех существующих теплоизоляционных материалов наиболее перспективным является пеностекло. Пеностекло по своим свойствам превосходит большинство существующих материалов (пенобетоны, пенополистеролы, минераловатные изделия и т.п.) [1, 2], но главный недостаток, который отмечают многие проектировщики – это его высокая стоимость. Поэтому снижение себестоимости пеностекла является актуальной задачей, решению которой и посвящена данная работа.

Анализ литературных данных [3–6] показал, что перспективным направлением снижения расходов при производстве пеностекла является использование местных сырьевых ресурсов или техногенных отходов производств. Причем, второй вариант предпочтительнее, так как позволяет утилизировать отходы и сэкономить кондиционное сырье.

Основным методом получения пеностекла является порошковый. Пеностекло получают на основе стеклобоя или стеклогранулята определенного химического состава, стоимость которого и высокие энергетические затраты вместе составляют основные затраты при производстве пеностекла. Согласно теории получения пеностекла, кристаллизация в пенообразующей смеси ведет к остановке процесса вспенивания, а значит, присутствие в смеси компонентов разно-

го химического и фазового составов может привести к необратимому процессу кристаллизации [7, 8].

Для определения степени влияния кристаллизации на процесс получения пеностекла нами было принято решение провести исследования смеси шлаков металлургической промышленности со стеклобоем. Для исследований были выбраны шлаки, химический состав которых приведен в таблице 1. Как видно из таблицы, шлаки можно отнести к тугоплавким материалам.

Определение фазового состава шлаков проводили методом рентгенофазового анализа, который показал следующие результаты [9]:

- шлак Липецкого металлургического комбината (ЛМК) содержит кристаллические фазы: геленит, волластонит, диопсид, а также наличие стекловидной фазы в виде аморфного гало;
- шлак Оскольского электрометаллургического комбината (ОЭМК) содержит: α -кварц, кальцит, периклаз, аморфное гало на рентгенограмме не наблюдается;
- шлак Старооскольского металлургического завода (СОМЗ) не содержит кристаллических фаз (нет интенсивных пиков), то есть данный шлак полностью аморфный;
- шлак Оскольского завода машиностроительной металлургии (ОЗММ) не содержит стекловидной фазы, но имеются интенсивные пики шеннонита и ларнита, а также отмечено наличие иогансенита и диопсида.

Таблица 1

Химический состав шлаков

Шлаки	Содержание оксидов, масс. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO _{общ}	MnO ₂
Липецкий металлургический комбинат (ЛМК)	36,78	18,2	36,78	5,05	7,69	-
Оскольский электрометаллургический комбинат (ОЭМК)	20,0	16,0	40,0	12,0	12,0	6,49
Старооскольский металлургический завод (СОМЗ)	37,0	11,0	32,0	2,0	5,0	13,0
Оскольский завод машиностроительной металлургии (ОЗММ)	22,39	2,03	40,74	9,7	14,0	7,92

Таблица 2

Химический состав исследуемых шихт пенообразующих смесей

№	Соотношение с/б÷шлак÷газообр. масс. %	Содержание оксидов, мас%							
		SiO ₂	CaO	FeO ₀₆	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	SO ₃
1	47÷47ЛМК÷6	54,4	21,65	3,9	4,63	10,1	-	7,5	2,05
2	65,8÷28,2ЛМК÷6	61,4	15,55	2,37	4,4	6,8	-	10,5	1,45
3	47÷47ОЭМК ÷6	47	24	6,0	8,1	4,25	3,2	7,5	0,25
4	65,8÷28,2 ОЭМК ÷6	57	17	3,67	6,79	3,13	1,92	10,5	0,35
5	75,2÷18,8 ОЭМК ÷6	61,8	13,4	2,48	5,76	2,72	1,88	12,0	0,4
6	47÷47СОМЗ÷6	54,5	19,5	2,5	3,1	6,5	6,5	7,5	0,25
7	65,8÷28,2 СОМЗ ÷6	61,5	14,15	1,57	3,54	4,63	3,9	10,5	0,35
8	75,2÷18,8 СОМЗ ÷6	66,0	12,6	1,08	3,76	3,72	2,6	12,0	0,4
9	47÷47ОЗММ÷6	47,3	24,4	7,0	7,1	2,0	4,0	7,5	0,25
10	65,8÷28,2 ОЗММ ÷6	58,0	17,1	4,27	5,94	1,93	2,4	10,5	0,35
11	75,2÷18,8 ОЗММ ÷6	62,0	13,5	2,9	5,4	2,0	1,6	12,0	0,4

Следующим этапом работы было получение гранулированного звукоизоляционного пеноматериала (в качестве газообразователя использовали мел). Все компоненты пенообразующих смесей измельчались до удельной поверхности 5000–6000 см²/г и отвешивались в соотношениях, приведенных в таблице 2, после чего их смешивали и гранулировали на тарельчатом грануляторе с использованием КМЦ (карбометилцеллюлоза) в качестве связующего в количестве 0,6 мас. %.

Вспенивание гранул проводили в муфельной печи при температуре 900 °С и времени вспенивания в интервале от 20 мин. до 40 мин. с шагом в 10 мин.

После температурной обработки вспенились гранулы составов 2,7 и 8 при времени вспенивания 30 мин. Во всех приведенных составах на рентгенограммах наблюдалась аморфная фаза.

Для определения причин, по которым не вспенились гранулы других составов и определения зависимости вспенивания от выделившихся кристаллических фаз, был проведен рентгенофазовый анализ и петрохимический расчет [10, 11] составов 2,5,7,8 и 11, который показал что:

– в составе №2 после термообработки обнаружены кристаллические фазы: окерманит

(d/n, Å – I/I: 1,764 – 30; 2,04 – 20; 2,41 – 17; 2,87 – 100; 3,09 – 30 в количестве 7,2 %); диопсид (d/n, Å – I/I: 1,625 – 25; 2,30 – 15; 2,52 – 30; 2,99 – 100; 3,23 – 25 в количестве 6,1%); мервинит (d/n, Å – I/I: 1,91 – 40; 2,46 – 10; 2,67 – 100; 2,75 – 40; 3,31 – 30 в количестве 17,7 %); общее количество кристаллической фазы – 31,0%, аморфной фазы – 69,0 %;

– в составе №4 выделились кристаллические фазы: диопсид (d/n, Å – I/I: 2,98 – 15; 2,53 – 40; 2,979 – 100; 3,232 – 25; 3,351 – 11 в количестве 19,48%); мервинит d/n, Å – I/I: 2,023 – 30; 2,212 – 40; 2,33 – 30; 2,67 – 100; 2,75 – 40 в количестве 26,24%); геленит (d/n, Å – I/I: 1,759 – 35; 2,404 – 15; 2,819 – 100; 3,079 – 25; 3,688 – 11 в количестве 8,16 %); количество кристаллической фазы – 53,78 %, стеклофазы – 46,22 %;

– в составе №7 выделились кристаллические фазы: диопсид (d/n, Å – I/I: 2,107 – 7; 2,298 – 15; 2,52 – 30; 2,979 – 100; 3,232 – 25 в количестве 19,5 %); геленит (d/n, Å – I/I: 1,759 – 35; 2,404 – 15; 2,819 – 100; 3,079 – 25; 3,688 – 11 в количестве 11,7 %); волластонит (d/n, Å – I/I: 1,716 – 60; 1,759 – 40; 1,831 – 60; 2,181 – 60; 2,979 – 100; 3,09 – 30; 3,302 – 80; 3,507 – 80 в

количестве 12,8 %); общее количество кристаллической фазы – 44,0 %, стеклофазы – 56 %;

– в составе №8 выделились кристаллические фазы: диопсид ($d/n, \text{Å} - I/I$: 2,298 – 15; 2,522 – 30; 2,979 – 100 в количестве 20,35 %); геленит ($d/n, \text{Å} - I/I$: 1,752 – 35; 2,032 – 15; 2,404 – 22; 2,849 – 100; 3,687 – 20 в количестве 8,42 %); волластонит ($d/n, \text{Å} - I/I$: 1,722 – 60; 1,831 – 60; 2,481 – 60; 2,979 – 100; 3,10 – 30; 3,302 – 80; 3,507 – 80; 3,834 – 80 в количестве 11,03 %); количество кристаллической фазы – 39,8 %, стеклофазы – 60,2 %;

– в составе №11 выделились кристаллические фазы: диопсид ($d/n, \text{Å} - I/I$: 1,626 – 25; 1,755 – 11; 2,049 – 13; 2,132 – 15; 2,305 – 15; 2,522 – 30; 2,903 – 30; 2,998 – 100; 3,23 – 25 в количестве 32,48 %); иогансенит ($d/n, \text{Å} - I/I$: 2,917 – 30; 2,6 – 60; 2,547 – 80; 2,194 – 20; 2,038 – 30; 1,988 – 20; 1,808 – 10; 1,697 – 20; 1,633 – 50 в количестве 7,41 %); девитрит ($d/n, \text{Å} - I/I$: 2,481 – 30; 2,564 – 35; 2,78 – 14; 2,998 – 100; 3,09 – 10; 3,21 – 80; 3,834 – 20 в количестве 33,17 %); общее количество кристаллической фазы – 66,84%, стеклофазы – 33,16 %.

Как видно из приведенных данных, во вспененных составах кристаллической фазы выделилось до 44,0 %, в не вспененных 53,78 % и более. Это позволило сделать вывод, что интенсивное выделение кристаллических фаз влечет за собой полную остановку процесса образования пористого материала. Вероятно, это происходит в результате изменения химического состава стеклофазы, что приводит к изменению ее реологических свойств. Для подтверждения этого предположения был проведен расчет вязкости исходного состава и остаточной стеклофазы методом МТШ и построены графики зависимости логарифма вязкости от температуры для каждого из рассматриваемых составов [12]. При сравнении полученных зависимостей, в точке, соответствующей температуре вспенивания 900°C , было замечено (состав 2), что разность между первоначальной вязкостью стеклофазы, до и после выделения кристаллической фазы, составляла порядка $0,12 \lg \eta$, тогда как в составе 4 эта разница составила $1,18 \lg \eta$. Это говорит о том, что интенсивный рост кристаллической фазы значительно влияет на реологические параметры пенообразующей смеси. Для остальных вспененных составов она не превышает $0,33 \lg \eta$. Для состава 10 эта величина составила $0,5 \lg \eta$. Такое изменение реологических свойств расплава является основным фактором из-за которого

смеси со шлаками ОЭМК и ОЗММ не вспенивались.

Для определения причин, связанных с резким изменением вязкости и остановки процесса вспенивания был рассчитан коэффициент связности кремнийкислородного каркаса (f_{Si}), отображающего количество свободного кремния в составе стекольной матрицы [13] и построен график (рис. 1) зависимости изменения вязкости остаточной стеклофазы (при температуре вспенивания) от f_{Si} для составов 2,4,7,10.

На графике (а) рисунка 1 видно, что, для состава 2, изменение фазового состава не оказывает сильного влияния на вязкость системы, в процессе кристаллизации логарифм вязкости изменяется с 4,18 до 4,5. Тогда как f_{Si} , после выделения первой кристаллической фазы составляет 0,3, а в процессе кристаллизации значение $f(\text{Si})$ поднимается до 0,34 и остаточная стекловидная фаза остается в области существования технических стекол. На графике (б) показаны изменения в составе 4, связанные с кристаллизацией, которые сопровождаются сильным изменением вязкости. При этом изменение f_{Si} незначительно и позволяет предположить, что процесс кристаллизации не закончен, так как при такой вязкости стеклофаза имеет свойства не псевдо-жидкости, а жидкости и поэтому процесс кристаллизации в значительной степени затруднен из-за подвижности ионов. При вязкости $10^{3,2}$ Па·с, которая достигается значительным скачком, давление в образовавшихся порах должно значительно превышать поверхностное натяжение расплава, а значит, стенки пор разрываются и останавливается процесс образования и роста пористой структуры. В составе 7 (график (в)) также проходят процессы кристаллизации, но отсутствует резкий рост вязкости на последнем этапе кристаллизации, поэтому давление газов, образовавшихся в порах, не приводит к разрыву пор и тем самым способствует их росту. В составе 10 наблюдается значительный рост вязкости на первых этапах кристаллизации, приводящий к тем же эффектам, что и в составе 4.

Рентгенофазовый анализ вспененных составов подтвердил возможность получения гранулированного пеностекла с большой пористостью при ускорении процесса вспенивания на его начальной стадии, то есть при спекании смеси [14]. Это обусловлено тем, что выделение пироксенов возможно по твердо-фазовой реакции, которая происходит при температурах 560°C . При этом система не обладает достаточной вязкостью для полного спекания частиц стекла и шлака, а также для образования газовых пор.

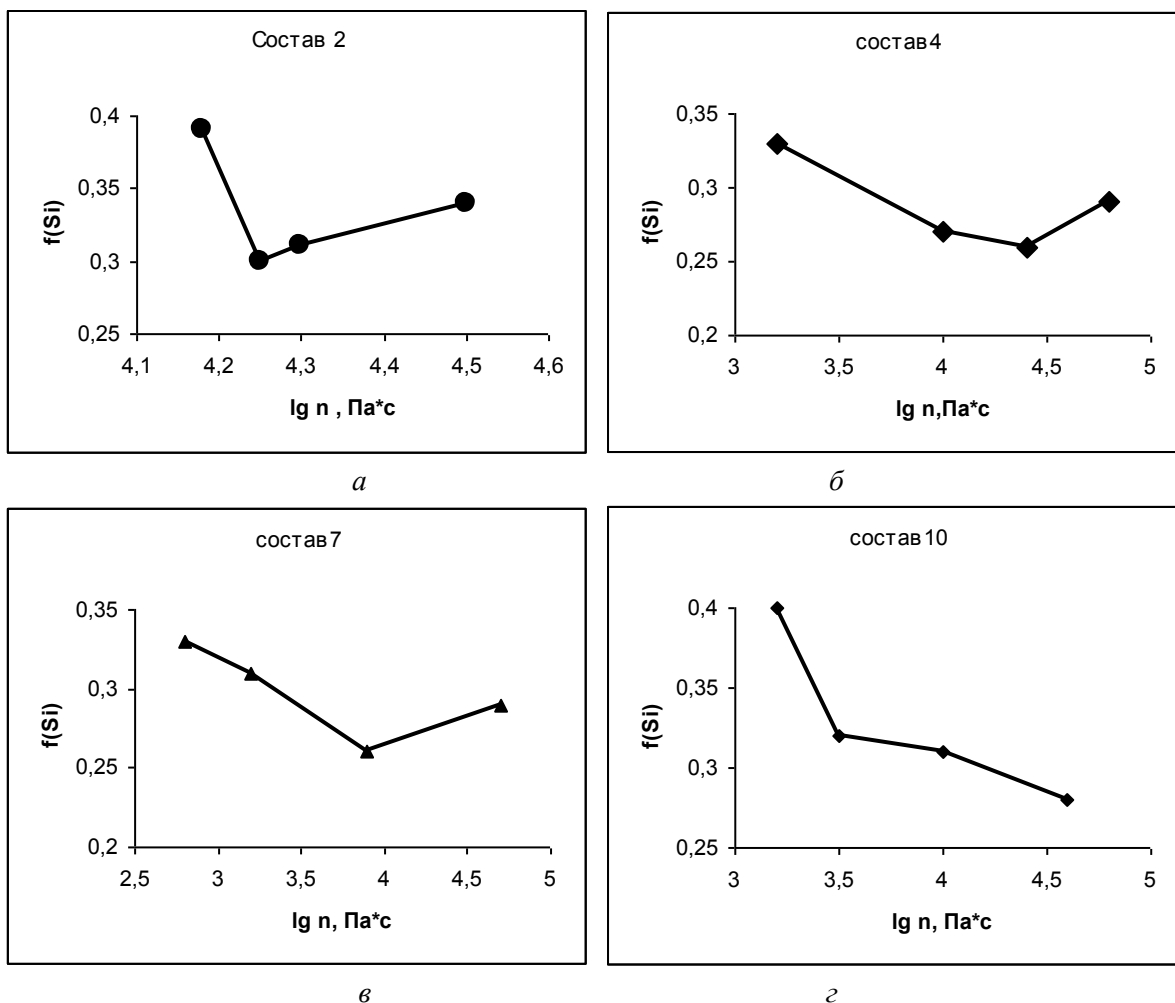


Рис.1 Изменение вязкости ($Lg \eta$) и связности кремнийкислородного каркаса (f_{Si}) в процессе вспенивания

В некоторых образцах со шлаком ЛМК наблюдался разрыв межпоровых перегородок при вспенивании, возможно это, происходило из-за летучих соединений находящихся в шлаке.

Для определения количества летучих компонентов шлака ЛМК был проведен его обжиг при температурах 900 °C и 1000 °C с выдержкой 1 час. Потери массы при $T = 900$ °C составили 1,4 % и $T = 1000$ °C 1,2 % от начальной массы. Уменьшение количества потерь с повышением температуры связано с процессом окисления компонентов шлака. Для определения истинного количества летучих компонентов шлака, был проведен термогравиметрический и дифференциально-термический анализ шлака (рис. 2). Термогравиметрическую кривую шлака можно разбить на 5 участков.

Первый участок находится в интервале температур 25 – 140 °C. На этом участке потери массы составляют 1,0 % от начальной массы. Это связано с удалением свободной воды.

Второй участок находится в интервале температур 140 – 535 °C. Потери на этом участке увеличиваются на 1,2 %. В этом интервале температур на дифференциально-термической кри-

вой наблюдаются эндотермические пики при температурах 210 °C, 315 °C, 405 °C и 490 °C, которые соответствуют процессам удаления адсорбированной воды.

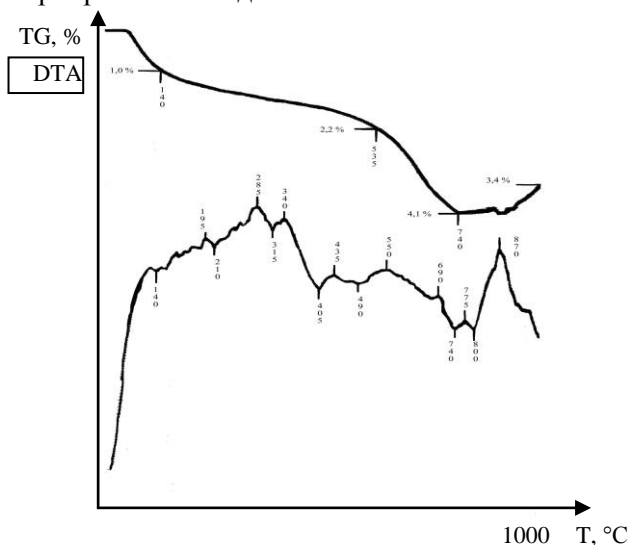


Рис 2. Термогравиметрическая и дифференциально-термическая кривые
На 3 участке (535 – 740 °C) количество потерь увеличивается на 1,9 %. В данном интервале

ле температур происходит удаление сорбированной воды, с характерными эндотермическими пиками 680 °С и 740 °С.

На 4 участке (740–910 °С) происходит незначительное увеличение массы, но наличие эндотермического пика при 800 °С, дает возможность предположить о процессе удаления групп ОН. Такое предположение можно выдвинуть основываясь на технологическом прошлом шлака. Данный шлак проходил процесс грануляции в воде при условиях достаточных для образования структурных групп ОН. Процесс окисления характеризуется экзотермическим пиком при температуре 775 °С. Наложение двух противоположных явлений и приводит к незначительному изменению потерь в данном температурном интервале.

На 5 участке 910–1000 °С происходит процесс окисления, при этом масса увеличивается на 0,7 %.

На основе полученных данных был сделан вывод, что при использовании составов 1 и 2 необходимо ускорение процесса спекания или шлак предварительно должен быть подвергнут термической обработке. Одним из способов ускорения процесса спекания, без изменения химического состава, является уплотнение смеси шлака и стеклобоя. Данные составы были спрессованы на гидравлическом прессе при давлениях 15, 20, 30 МПа. Таким образом, что при подборе используемого шлака следует учитывать количество летучих компонентов в составе шлака, которые в свою очередь будут влиять на технологические особенности получения пеностекла.

Результаты исследований подтверждают, что кристаллизация является фактором, тормозящим и останавливающим процесс вспенивания, который следует учитывать при разработке составов пеностекла. При этом применение шлаков металлургической промышленности возможно с условием, что шлаки должны обладать нейтральным химическим составом, то есть соотношение модификаторов и стеклообразующих оксидов должно быть равным и иметь в составе аморфную фазу.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Орлов Д.Л. Пеностекло – теплоизоляционный материал XXI века // Стекло мира. №2. 2003. С. 69–70.
2. Филиппович Н. И. Экономия топливно-энергетических ресурсов - важнейшее направление повышения эффективности производства // Строительные материалы. 1981. №1 С. 2–4.
3. Бессмертный В.С., Пучка О.В., Степанова М.Н. Инновационные технологии получения пеностекла с покрытиями // Saarbrücken, Germany – Изд-во LAP LAMBERT Academic Publishig GmbH Co. KG. 2012. 120 с.
4. Лесовик Р.В. Комплексное использование хвостов мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов // Горный журнал. 2004. №1. С. 76–77.
5. Мулеванов С.В., Кеменов С.А. Новый способ введения мелового сырья в стекольную шихту// Теория и практика повышения эффективности строительных материалов. Пенза: Изд-во ПГУАС, 2007. С.177–181
6. Савин В.К. Энергоэкономический анализ элементов наружных ограждающих конструкций и оболочки здания в целом // Стены и Фасады. №4. 2002. С. 9–16.
7. Демидович Б.К. Пеностекло // Минск, Наука и техника. 1975. 229с.
8. Шилл Ф. Пеностекло // Москва : Издательство литературы по строительству. 1965. 307 с.
9. Wolfgang G. Jone naustanchan Glas mit teln plasma trahlen / Wolfgang Grafe, Monika Blank, Fred-Gustav Winsman // Silikattechnik. – 1981, V. 5. p. 132–133.
10. Минько Н.И., Пучка О.В., Степанова М.Н. Получение неорганических декоративно-защитных покрытий на поверхности пеностекла [Электронный ресурс. CDROM] // Международная научно-практическая конференция Высокотемпературные материалы и технологии XXI века. М. 2008.
11. Минько Н.И. Пучка О.В., Бессмертный В.С., Мелконян Р.Г. Пеностекло. Научные основы и технология // Воронеж: Изд-во: «Научная книга», 2008. 167 с.
12. Бобкова Н.М., Баранцева С.Е., Трусова Е.Е. Пеностекло на основе отходов промышленного производства // Стекло мира. 2011. №1. С. 60–61.
13. Нагибин Г.Е., Кирко В.И., Колосова М.М. Перспективы использования промышленных отходов в производстве пеностекла // Стекло мира. 2011. №1. С.31
14. Лесовик Р.В. Техногенный песок в дорожном строительстве // Строительные материалы. 2009. №12. С. 48–50.